

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 35 18875 C2

⑦① Aktenzeichen: P 35 18 875.8-43
⑦② Anmeldetag: 24. 5. 85
⑦③ Offenlegungstag: 27. 11. 86
⑦④ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 9. 11. 89

⑤① Int. Cl. 4:
C09D 3/76
C 09 D 7/12
C 08 J 7/04
B 05 D 7/02
B 65 D 65/38

DE 35 18875 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Dow Chemical GmbH, 7587 Rheinmünster, DE

⑦④ Vertreter:
Hann, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Sternagel, H.,
Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., Pat.-Anwälte, 5060 Bergisch
Gladbach

⑦② Erfinder:
Klein, Dieter Heinrich, 7587 Rheinmünster, DE;
Hatziosifidis, Joannis, 7580 Bühl, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
US 31 77 172

⑤④ Verfahren zum Beschichten von Plastikgegenständen und damit hergestellte Gegenstände

DE 35 18875 C2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Plastikgegenständen und Plastikgegenständen, die eine Polymerbeschichtung aufweisen.

5 In der Nahrungsmittelindustrie werden Plastikbehälter, z. B. Behälter die aus Polyvinylchlorid, Polyolefin, Polycarbonat oder Polyester hergestellt sind, häufig verwendet, da sie bekannte Vorteile gegenüber Behältern aufweisen, die aus anderen Materialien wie z. B. Glas oder Metall hergestellt sind.

Z. B. wurden Plastikbehälter für Getränke, die aus Polyethylen-terephthalat hergestellt sind (allgemein als PET-Flaschen oder Behälter bezeichnet), aus mehreren Gründen beliebt. Diese Gründe sind beispielsweise ihr leichtes Gewicht, ihre Stärke und ihr Rückhaltevermögen für Getränke, ihr Fehlen an Toxizität und die Wirtschaftlichkeit der Materialien sowie der Verfahren, mit denen die Behälter hergestellt werden können.

10 Jedoch ist ein Hauptproblem dieser Plastikbehälter, daß sie für Gase durchlässig sind, insbesondere für Kohlendioxid und Sauerstoff. Auf Grund einer Druckdifferenz zwischen dem Gas innerhalb und außerhalb des Behälters können diese Gase durch die Wand des Behälters diffundieren. So kann im Fall von Flaschen, die mit Kohlendioxid angereicherte Flüssigkeiten enthalten (wobei der Gasdruck des Kohlendioxides in der Flüssigkeit üblicherweise 5,1 bis 6,2 bar beträgt), das Kohlendioxid durch die Wände eines Behälters nach außen diffundieren. Als Resultat davon verliert die mit Kohlendioxid angereicherte Flüssigkeit allmählich ihr Kohlendioxid. Umgekehrt sind PET-Behälter für Sauerstoff durchlässig. Dies erlaubt, daß Sauerstoff aus der Umgebung durch die Wände in den Behälter diffundiert. Dies kann in den Behältern das Verderben von solchen Nahrungsmitteln verursachen, die der Zerstörung durch Sauerstoff unterworfen sind. Dadurch wird der Geschmack und die Qualität des Inhaltes beeinträchtigt.

Gegenwärtig verlangt ein Handelsstandard für mit Kohlendioxid angereicherte Getränke ohne Alkohol, daß der Druckverlust in PET-Flaschen bei Raumtemperatur (23°C und 50% Raumfeuchtigkeit) über eine Dauer von sechzehn Wochen nicht mehr als 15% beträgt. Dies wird als "Lagerfähigkeit" der Flasche bezeichnet, das heißt, wie lange die Flasche und ihr Inhalt vor dem Verkauf ohne unannehmable Verminderung der Produktqualität gelagert werden kann.

Das Problem der Gasdurchlässigkeit bei PET-Flaschen oder PET-Behältern ist besonders gravierend, wenn der Behälter ziemlich klein ist, da das Verhältnis seiner Oberfläche zum Volumen größer ist als bei größeren Behältern. Beispielsweise haben Behälter für mit Kohlendioxid angereicherte Flüssigkeiten, wie Süßgetränke und Colagetränke, ein bevorzugtes Volumen von 1/2 Liter.

Aus den vorhergehenden Gründen haben Fachleute gefunden, daß es erwünscht ist, die Plastikbehälter mit einer Schicht aus einem Material zu überziehen, welches eine niedrige Dampf- und Gasdurchlässigkeit aufweist und daher einen Überzug oder eine Sperre auf der Oberfläche der Behälter ergibt, um das Durchtreten von Gasen zu verhindern. Ein Material, welches von den Fachleuten verwendet wurde, um eine solche Sperrschicht bereitzustellen, ist ein Vinylidenchlorid-Copolymer (allgemein als PVDC bezeichnet). Dieses Polymermaterial kann als Latex aufgebracht werden, d. h. als wäßrige colloide Polymer-Dispersion, und nachfolgend getrocknet werden, um die gewünschte Sperrschicht zu bilden.

Ein mathematisches Modell des Kohlendioxidverlustes durch PET-Flaschen und durch PVDC-Überzüge beziehungsweise -Beschichtungen, die zur Verlängerung der Lagerfähigkeit der Flaschen verwendet werden, ist in einem Artikel von P. T. DeLassus, D. L. Clarke und T. Losse bei The Dow Chemical Company in Midland, Michigan mit dem Titel "Saran Coating on PET Bottles: Application, Permanence and Recycle" beschrieben.

Aus US-PS 31 77 172 ist ein Latex bekannt, der eine Polymermischung (A), hergestellt aus mindestens einem Monomeren (a) aus Acrylnitril, Methylacrylat und/oder Ethylacrylat und mindestens einem anderen damit copolymerisierbaren Monomeren, vorzugsweise Vinylidenchlorid oder Styrol, und eine Polymermischung (B), hergestellt aus der Polymermischung (A), in der wenigstens 25% der Monomeren (a) durch ein Alkylacrylat mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest ersetzt worden sind, sowie einem wasserlöslichen Sulfoalkyl(meth)acrylat, enthält.

Ein großes Problem, welches gelöst werden muß, wenn eine PVDC-Beschichtung auf Plastikbehälter aufgebracht wird, ist das ziemlich geringe Haftvermögen am Plastik und das ziemlich geringe Benetzen des Plastiks durch PVDC-Latices.

50 Beim Aufbringen und Trocknen der Überzüge auf die unbewegten Behälter, neigen diese dazu zu verlaufen oder zu verrinnen. Daraus resultiert eine ungleichmäßige Schichtdicke. Das U. S.-Patent 38 04 663 versucht, diese Probleme zu lösen, indem der Behälter während des Aufsprühens rotiert wird. Dies verursacht eine Zentrifugalkraft, die die Dispersion gleichmäßig auf der Wand verteilt und/oder hält. Der Behälter wird erwärmt, während er weiter rotiert wird, bis ein homogener Film aus dem Latex auf dem Plastik gebildet wird. Da die gegenwärtigen Beschichtungsverfahren stationäres Trocknen einbeziehen, bleibt das Problem, PVDC-Latices aufzubringen, welche glatte Beschichtungen von gleichmäßiger Dicke liefern, immer noch ungelöst.

Gemäß der Europäischen Patentanmeldung 00 99 727 werden die zu beschichtenden Behälter ganz nahe zu einer oder mehreren luftlosen Sprühdüsen gebracht. Die äußere Oberfläche der Behälter wird mit einem Strom einer stabilisierten wäßrigen PVDC-Dispersion unter Anwendung einer großen Stoßkraft besprüht. Die Stoßkraft der Dispersion auf die Behälteroberfläche verursacht die Destabilisation der Dispersion auf der Behälteroberfläche, wodurch eine Gelschicht gebildet wird. Diese Gelschicht dient als Haftschicht für eine darüberliegende Schicht der gleichen wäßrigen Polymerdispersion. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß eine Sprühhvorrichtung erforderlich ist, welche einen hohen Druck von 350–750 psig (25 bis 53 bar) bei der Sprühmündung liefert. Ähnlich dem Verfahren gemäß des U. S.-Patentes 38 04 663 werden die Beschichtungen getrocknet, während die Flaschen rotiert werden.

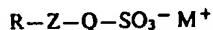
Um bessere Sperrschichten zu erhalten, wurde versucht, die Viskosität des Latex durch Zugabe eines üblichen Latex-Verdickungsmittels, nämlich Carboxymethylcellulose ("CMC"), zu erhöhen. Die Zugabe von CMC führte

jedoch zu einer Coagulation des Latex, zur Reduktion der Sperreigenschaft gegenüber Gasen und zu einer Trübung des Films. Dies wurde durch die Unverträglichkeit von CMC mit dem Polyvinylidenchlorid-Copolymeren verursacht. Im allgemeinen ist die Stabilität von Polyvinylidenchlorid-Latices mit hohen Sperreigenschaften sehr empfindlich gegenüber der Zugabe von anderen Chemikalien. Die Sperreigenschaften können durch ein Additiv leicht beeinträchtigt werden.

Daher bleibt es sehr erwünscht, ein PVDC-Latex mit verbessertem Haftvermögen an und/oder Benetzung von Plastikbehältern bereitzustellen, welches ein einfaches Aufbringen erlaubt und welches glatte und gleichmäßige Sperrschichten liefert.

Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Beschichten von Plastikgegenständen mit einer wäßrigen Dispersion eines Sperrpolymeren aus einem Polyvinylidenchlorid-Copolymeren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf den Plastikgegenstand zuerst ein Verdickungsmittel aufsprüht, wobei dieses eine wäßrige colloide Dispersion eines Copolymeren ist, hergestellt aus

- e) 50 bis 85 Gew.-% eines hydrophoben ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einer Löslichkeit von weniger als etwa 5 Gew.-% in Wasser;
- f) 15 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Comonomerer mit einer Löslichkeit in der Wasserphase und in der Ölphase der wäßrigen colloiden Dispersion des Copolymeren von mindestens einem Gew.-% bei der Polymerisationstemperatur; und
- g) 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Monomerer aus der Gruppe der Sulfonsäuren und deren Salze mit der Formel



worin

R Vinyl oder alpha-substituiertes Vinyl,

Z ein difunktionelles Bindeglied;

Q ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit Valenzbindungen an verschiedenen Kohlenstoffatomen und

M ein Wasserstoff-, Alkali-, Ammonium-, Sulfonium- oder quaternäres Ammoniumion bedeuten,

wobei alle Prozentangaben e), f) und g) auf dem Gesamtgewicht der Monomeren e) und f) basieren, und anschließend eine wäßrige colloide Dispersion eines Polyvinylidenchlorid-Copolymeren aufsprüht, wobei dieses Copolymere hergestellt ist aus

- a) 85 bis 95 Gew.-% Vinylidenchlorid,
- b) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Comonomerer mit im wesentlichen gleichen Sperreigenschaften wie Vinylidenchlorid,

wobei die Gesamtmenge von a) und b) mindestens etwa 90% des Sperrpolymeren ausmacht;

- c) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Comonomerer; und
- d) 0 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer hydrophiler Comonomerer mit einer HOOC-Gruppe oder einer Sulfonsäuregruppe oder eines deren Salze;

wobei alle Prozentangaben a), b), c) und d) auf dem Gesamtgewicht der Monomeren a), b) und c) basieren; und den auf dem Plastikgegenstand entstehenden Überzug trocknet, wobei der getrocknete Rückstand der zuerst aufgetragenen Dispersion 5 bis 25%, basierend auf dem Gesamtgewicht des getrockneten Rückstandes der beiden Polymerdispersionen ausmacht.

Es wurde gefunden, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Überzug mit hervorragenden Eigenschaften erhalten wird, wenn auf einen Plastikgegenstand zuerst eine erste wäßrige colloide Polymerdispersion (Latex 1) als Verdickungsmittel und anschließend eine zweite wäßrige colloide Dispersion eines Polyvinylidenchlorid-Copolymeren (Latex 2) als Sperrpolymerem aufgesprüht wird.

Die Latices 1) und 2) haben einzeln eine relativ niedrige Viskosität. Wie jedoch oben dargelegt wurde, verlangt das stationäre Trocknen im Verfahren zum Beschichten von Plastikgegenständen eine ziemlich hohe Viskosität. Überraschend wurde gefunden, daß das Mischen der beiden Latices 1) und 2) eine Zusammensetzung ergibt, welche eine höhere Viskosität aufweist als jedes der getrennten Latices 1) und 2), daß die Mischung sofort dicker wird, sobald die beiden Latices miteinander in Kontakt kommen und daß die Kombination der beiden oben beschriebenen Latices 1) und 2) völlig kompatibel ist und eine Latexmischung ergibt, die eine geeignete Viskosität zum Aufbringen auf einen Plastikbehälter aufweist. Die Mischung läuft nicht merklich ab, wenn die Plastikbehälter beschichtet werden, auch nicht dann, wenn die beschichteten Behälter im stationären Zustand getrocknet werden. Die Überzugszusammensetzung benetzt den zu beschichteten Plastikgegenstand gut.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein beschichteter Plastikgegenstand, der einen Polymerüberzug auf mindestens einer Seite aufweist und der dadurch beschichtet worden ist, in dem man zuerst die Copolymerdispersion 1) und dann die Dispersion 2) eines Sperrpolymeren gemäß dem oben beschriebenen Verfahren auf den Plastikgegenstand aufgesprüht hat.

Der getrocknete Polymerüberzug hat eine hervorragende Härte und Kratzfestigkeit sowie ein verbessertes Haftvermögen und eine verbesserte Festigkeit ohne wesentlichen Verlust der Sperreigenschaften im Vergleich zu einem Überzug, der aus dem getrockneten Rückstand einer einzelnen wäßrigen colloiden Dispersion eines Sperrcopolymeren, beispielsweise von Latex 2), hergestellt wird.

Die Menge Vinylidenchlorid in Sperrpolymeren des Latex 2) hängt von der Art der Monomeren ab, die mit Vinylidenchlorid copolymerisiert werden. Wenn Vinylidenchlorid mit einem Comonomeren b) copolymerisiert wird, das im wesentlichen die gleichen Sperreigenschaften hat wie Vinylidenchlorid, kann das Sperrpolymer im Minimum 85 Gewichtsprozent Vinylidenchlorid enthalten.

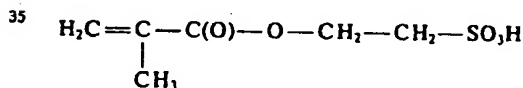
- 5 Der hier verwendete Ausdruck "Sperreigenschaft" bedeutet die Permeabilität des Überzugs im Bezug auf Gase wie Sauerstoff oder Kohlendioxid. Für das Ziel der vorliegenden Erfindung haben Überzüge annehmbare Sperreigenschaften, wenn die CO_2 -Permeabilität eines Überzugs mit der Dicke von 25,4 μm weniger als etwa 1,8 $\text{cm}^3 \text{CO}_2$ pro Quadratmeter Beschichtung auf einem Polyethylenterephthalat-Film von 254 μm in 24 Stunden bei einer Partialdruckdifferenz von einer Atmosphäre CO_2 auf beiden Seiten der Schicht bei 25°C beträgt.
- 10 Bevorzugt ist die Sauerstoffpermeabilität einer 1 mil dicken Beschichtung auf einem Polyethylenterephthalat-Film von 10 mil weniger als 0,8 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ - atm bei 25°C. Der hier verwendete Ausdruck "Sperrpolymer" bedeutet ein Polymer, daß diese Sperreigenschaften auf Polyethylenterephthalat-Filmen aufweist.

Mit einem "Comonomer b), das im wesentlichen die gleichen Sperreigenschaften wie Vinylidenchlorid hat", ist gemeint, daß ein Überzug aus einem Polymeren, das im wesentlichen aus einem Monomer b) hergestellt ist, etwa dieselben Sperreigenschaften hat wie ein Überzug aus einem Polymer, das im wesentlichen aus Vinylidenchlorid hergestellt ist (bei gleicher Dicke und gleichen Testbedingungen, z. B. bei gleicher Art des verwendeten Gases). Dies bedeutet, daß die Gaspermeabilität eines Überzugs aus einem Polymeren, das im wesentlichen aus einem Monomer b) hergestellt ist, höchstens etwas 1,4mal so groß ist wie die Gaspermeabilität eines Polyvinylidenchloridüberzugs. Bevorzugte Comonomere b) sind Vinylchlorid und/oder Methacrylonitril.

- 20 Falls kein Comonomer b) vorhanden ist, sollte die Menge an Vinylidenchlorid mindestens etwa 90 Gewichtsprozent betragen. Die bevorzugte Menge an Vinylidenchlorid beträgt mindestens etwa 90 Gewichtsprozent und weniger als etwa 95 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt weniger als etwa 92,5 Gewichtsprozent.

Zusätzlich oder an Stelle von einem oder mehreren Comonomeren b) kann das Sperrcopolymer eines oder mehrere andere Monomere c) copolymerisiert enthalten, vorzugsweise Methylmethacrylat, Methacrylat, Acrylonitril, Acrylamid, Acrolein, Methylvinylketon und/oder Vinylacetat. Diese ethylenisch ungesättigten Monomeren sind vorzugsweise leicht mit Vinylidenchlorid in wäßriger Dispersion copolymerisierbar. Die maximale Menge dieser Monomeren sollte etwa 10 Gewichtsprozent betragen. Die Monomeren sind vorzugsweise sowohl in der Wasser- als auch in der Ölphase des Polymerlatex in einer Menge von mindestens einem Gewichtsprozent bei der Polymerisationstemperatur löslich.

- 30 Zusätzlich zu dem oder den Comonomeren b) und/oder c) kann das Sperrpolymer des Latex 2) ein oder mehrere hydrophile Monomere d) copolymerisiert enthalten, die eine HOOC -Gruppe und/oder eine Sulfonsäuregruppe und/oder eines deren Salze enthalten, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Sulfoethylmethacrylat der Formel



- 40 und/oder eines deren Salze.

Die Sulfoethylmethacrylatsalze sind gegenüber der freien Säure wegen ihrer besseren Emulsionsstabilität bevorzugt. Besonders bevorzugt wird Ammonium- oder Kaliumsulfoethylmethacrylat und ganz besonders bevorzugt Natriumsulfoethylmethacrylat verwendet.

- 45 Alle hier genannten Prozentangaben, die die Monomeren a), b), c) und d) betreffen, basieren auf dem totalen Gewicht der Monomeren a), b) und c).

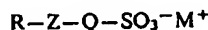
Das Latex 2) enthält besonders bevorzugt ein Copolymer, das aus etwa 92 Gewichtsprozent Vinylidenchlorid, etwa 2 Gewichtsprozent Methacrylat und etwa 6 Gewichtsprozent Methylmethacrylat hergestellt ist.

- Die hydrophoben Monomeren e) sind vorzugsweise ethylenisch ungesättigte Monomere, welche leicht in wäßriger Dispersion mit den Monomeren f) copolymerisieren. Ein besonders bevorzugtes Monomer e) ist Vinylidenchlorid oder Monomeren-mischungen, die vorwiegend Vinylidenchlorid enthalten. Je nach den gewünschten Eigenschaften im Polymerlatex können als andere Monomere e) beispielsweise Styrol, Alkylstyrole, insbesondere tert-Butylstyrole, Alkylacrylate und -methacrylate, worin die Alkylgruppen jeweils mindestens etwa acht Kohlenstoffatome enthalten, und Vinylester von Fettsäuren mit mindestens etwa acht Kohlenstoffatomen, vorteilhaft verwendet werden. Die Monomeren e) haben die Löslichkeit von weniger als etwa 5 Gewichtsprozent, bevorzugt weniger als etwa 2 Gewichtsprozent, in Wasser.

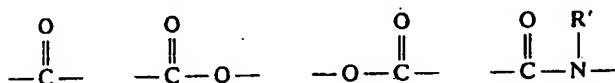
- Vorzugsweise beträgt die Menge der Monomeren f) mindestens etwa 4 Gewichtsprozent. Die Gruppe der Monomeren f) schließt vorzugsweise solche Monomeren ein, welche leicht mit den Monomeren e) in wäßriger Dispersion copolymerisierbar sind, d. h. solche Monomeren, welche bei einer Temperatur von Gefrierpunkt des Monomerensystems bis etwa 100°C innerhalb eines Zeitraumes von weniger als etwa 40 Stunden copolymerisieren und welche eine Löslichkeit in der Wasser- und in der Ölphase des Polymerlatex von mindestens einem Gewichtsprozent bei der Polymerisationstemperatur aufweist. Beispiele von bevorzugten Monomeren, insbesondere wenn sie in Verbindung mit monomerem Vinylidenchlorid verwendet werden, sind Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, vorzugsweise Methacrylat und/oder Methylmethacrylat. Andere Monomere, welche vorzugsweise verwendet werden können, sind beispielsweise Hydroxypropylacrylate, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Methacrylsäure, Acrylsäure, Acrylonitril, Methacrylonitril, Acrylamid und die niederen Alkyl- und Dialkylacrylamide, Acrolein, Methylvinylketon oder Vinylacetat. Diese Monomeren werden vorzugsweise in Mengen von etwa 15 bis 25 Gewichtsprozent, basierend auf dem Totalgewicht der nicht-ionischen Monomeren e) und f), verwendet. Es ist klar, daß die optimale Menge solcher Monomeren f) innerhalb des

beschriebenen Bereiches etwa variieren kann. Die optimale Menge der Monomeren f) hängt von der Menge der Monomeren e) und der Menge und der Art der copolymerisierbaren ionischen Monomeren g) ab, die verwendet werden, um das Polymerlatex herzustellen.

Die copolymerisierbaren ionischen Monomeren g) der Polymerlatices der vorliegenden Erfindung sind solche Monomere, welche in Wasser in bedeutenden Mengen löslich sind und welche mit dem Monomeren f) copolymerisierbar sind. Besonders geeignet sind Sulfonsäuren und deren Salze der Formel



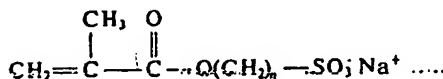
worin R Vinyl oder alpha-substituiertes Vinyl; Z ein difunktionelles Bindeglied, welches im allgemeinen die Doppelbindung in der Vinylgruppe aktiviert, beispielsweise eine Gruppe der Struktur



einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit Valenzbindungen an verschiedenen Kohlenstoffatomen, beispielsweise zweiwertige Alkylen- oder Arylenkohlenwasserstoffreste mit zwei bis etwa acht Kohlenstoffatomen, M^+ ein Kation und R' Wasserstoff oder eine niedrige Alkylgruppe bedeuten.

Die Löslichkeit der beschriebenen copolymerisierbaren ionischen Materialien wird vom Kation M^+ stark beeinflusst. Bevorzugte Kationen sind beispielsweise Wasserstoff-, Alkali-, Ammonium-, Sulfonium-, und quaternäre Ammoniumionen.

Es wurde gefunden, daß ein Natriumsulfoalkylmethacrylat der Formel:



worin $n \geq 2$ ist, für die vorliegende Erfindung ein besonders bevorzugtes ionisches Material ist.

Es wurde gefunden, daß Natriumsulfoethylmethacrylat besonders wirksam mit Vinylidenchlorid als Monomer e) und mit Methylmethacrylat oder Methacrylsäure als Monomer f) verwendet wird.

Ein besonders bevorzugtes Latex 1) enthält ein Copolymer, hergestellt aus e) etwa 84% Vinylidenchlorid, f) etwa 5% Hydroxyethylacrylat, etwa 9% Methylacrylat und etwa 2% Methacrylsäure und g) etwa 0,4% Natriumsulfoethylmethacrylat, wobei jede Prozentangabe auf dem totalen Gewicht der Monomeren e) und f) basiert.

Ein anderes bevorzugtes Latex enthält ein Copolymer, das aus e) etwa 79% Vinylidenchlorid, f) etwa 17% Methylacrylat und etwa 4% Acrylsäure und g) etwa 0,4% Natriumsulfoethylmethacrylat hergestellt ist. Bevorzugt enthält es zusätzlich 0,25% dodecyliertes Diphenylätherdisulfonsaures Natrium (dodecyl diphenyl oxide sodium disulfonate). Alle Prozentangaben basieren auf dem totalen Gewicht der Monomeren e) und f). Die Menge an Natriumsulfoethylmethacrylat wird als freie Säure berechnet.

Vorzugsweise beträgt der Polymerfeststoffgehalt in jedem der Latices 1) und 2) unabhängig voneinander etwa 15% bis etwa 60%, basierend auf dem Gewicht des Latex. Besonders bevorzugt beträgt der Feststoffgehalt des Latex 1) etwa 55 Gewichtsprozent und der Feststoffgehalt des Latex 2) etwa 47 Gewichtsprozent.

Die Polymere, die in den Latices 1) und 2) enthalten sind, können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Ein Verfahren zur Herstellung der Polymere ist in der US Patentschrift 36 17 368 beschrieben. Die darin angegebene Lehre wird durch die Bezugnahme hier eingeschlossen.

Beide Latices können ein Emulsionsmittel zur Verbesserung der colloiden Stabilität des Latex enthalten. Gegebenenfalls können die Latices zusätzliche Hilfsmittel enthalten, z. B. Netzmittel und/oder zusätzliche Füllstoffe. Diese fakultativen Hilfsstoffe sind dem Fachmann bekannt.

Die Plastikgegenstände, die vorteilhaft durch die Überzugszusammensetzung der vorliegenden Erfindung beschichtet werden, sind vorzugsweise aus Polyolefinen, z. B. Polyethylen mit niedriger Dichte (LDP), Polyethylen mit mittlerer Dichte (MDP), Polyethylen mit hoher Dichte (HDP) und Polypropylen, Copolymeren des Olefintyps, z. B. Ethylen/Propylen-Copolymeren, Ethylen/Buten-Copolymeren, Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren und Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren, Polyestern wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat und Polyethylen-terephthalat/isophthalat, Polyamiden wie z. B. Nylon 6, Nylon 6,6 und Nylon 6,10, Polystyrol, Copolymeren des Styrol-Typs wie z. B. Styrol/Butadien-Blockcopolymeren, Styrol-Acrylonitril Copolymeren, Styrol/Butadien/Acrylonitril-Copolymeren (ABS-Harzen), Polyvinylchlorid, Copolymeren des Vinylchlorid-Typs wie z. B. Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymeren, Polymethylmethacrylat und Acryl-Copolymeren wie z. B. Methylmethacrylat/Ethylacrylat-Copolymeren, oder Polycarbonate, hergestellt.

Der getrocknete Überzug hat vorzugsweise eine Dicke von etwa 5 μm , besonders bevorzugt von etwa 7,6 μm bis etwa 15 μm , besonders bevorzugt bis etwa 10 μm .

Wenn Plastikbehälter beschichtet werden, wird der Überzug im allgemeinen auf die Außenseite des Behälters aufgebracht. Gewünschtenfalls kann der Überzug jedoch auch auf die Innenseite des Behälters aufgebracht werden. Es empfiehlt sich, die Plastikgegenstände zu behandeln, bevor sie nach den unten beschriebenen Beschichtungsverfahren der vorliegenden Erfindung beschichtet werden. Beispiele von geeigneten Vorbehandlungen sind Waschen, Flammen-, Corona- oder Plasmabehandlungen. Vorbehandlungs- und Sprühverfahren werden von W. H. Cobbs, J. R. Robert, J. Huddleston und H. J. Lader unter dem Titel "PVDC OUTSIDE SPRAY

COATING PROCESS AND TEST METHODS FOR 1/2 L PET BOTTLES" diskutiert, vorgetragen an der paper synthetic conference 1983 in den USA.

Gemäß einem anderen Verfahren der vorliegenden Erfindung zum Beschichten von Plastikgegenständen werden die beiden Latices separat auf die Plastikgegenstände geprüft. Jedes der Latices 1) und 2) hat vorzugsweise eine Viskosität von etwa 25 mPa · s besonders etwa 65 mPa · s, bis etwa 120 mPa · s, besonders bevorzugt bis etwa 80 mPa · s. Latices mit solchen Viskositäten können leicht gesprüht werden. Die Latices 1) und 2) werden in einem solchen Gwichtsverhältnis auf die Plastikgegenstände gesprüht, daß der getrocknete Rückstand des Latex 1) von etwa 5%, vorzugsweise von etwa 15%, bis etwa 25%, bevorzugt bis etwa 20%, basierend auf dem Totalgewicht des getrockneten Rückstandes der beiden Latices 1) und 2), beträgt.

Die beiden Latices werden separat, vorzugsweise naß auf naß, auf den zu beschichtenden Plastikgegenstand gesprüht, beispielsweise mittels separater Sprühpistole. Die besten Überzüge werden erhalten, wenn das nasse Latex 2) auf das nasse Latex 1) gesprüht wird. Nach dem Aufbringen wird die Latexmischung auf dem Substrat sofort dicker.

Das Aufbringen der Latices auf des Plastiksubstrat durch separates Sprühen ist besonders geeignet, wenn der Plastikgegenstand, zum Beispiel ein Plastikbehälter, während dem Aufbringen der Latices rotiert wird und nachher im stationären Zustand getrocknet wird. Die Aufbringverfahren sind jedoch nicht auf diese beiden Schritte limitiert. Beispielsweise können auch die Sprühpistolen anstatt der Plastikbehälter rotiert werden oder die Plastikbehälter und/oder Sprühpistolen können auf eine andere Weise bewegt werden.

Nach dem Aufbringen des Überzugs gemäß einem der erfindungsgemäßen Verfahren wird der Überzug getrocknet. Es ist nicht notwendig, daß die Plastiksubstrate während des Trocknungsverfahrens rotiert werden. Es ist jedoch klar, daß die Trocknung in den Verfahren der vorliegenden Erfindung nicht notwendigerweise stationär sein muß. Gewünschtenfalls können die beschichteten Plastikgegenstände während des Trocknungsverfahrens rotiert oder auf eine andere Weise bewegt werden.

Der getrocknete Rückstand der Kombination der Latices 1) und 2) ist ein Überzug von hervorragender Festigkeit und Integrität, welcher ein gutes Haftvermögen und hervorragende Sperreigenschaften aufweist.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Polymerlatices und die Herstellung von beschichteten Produkten gemäß der vorliegenden Erfindung. Der Bereich der vorliegenden Erfindung wird durch die Beispiele jedoch nicht limitiert. In den Beispielen beziehen sich die Teile und die Prozentangaben auf das Gewicht, falls nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1 (Vergleich)

Ein Latex mit einem Feststoffgehalt von 50%, das ein Sperrcopolymer, hergestellt aus 92% Vinylidenchlorid, 2% Methylacrylat und 6% Methylmethacrylat, nachfolgend Latex B genannt, wurde mit einer 1,25%igen Lösung eines bekannten Carboxymethylcellulose-Verdickungsmittel gemischt. Bevor das Verdickungsmittel zum Latex B zugegeben wurde, war das Verdickungsmittel mit einem Teil Isobutanol pro 100 Teile trockenes Vinylidenchlorid-Copolymer vermischt worden. In der resultierenden Mischung enthielten 100 Teile des trockenen Vinylidenchlorid-Copolymeres 0,4 Teile des Verdickungsmittels. Die Latexformulierung enthielt Coagulum und mußte filtriert werden.

Die filtrierte und eingedickte Latexformulierung hatte eine Viskosität von etwa 80 mPa · s und wurde nach den unten beschriebenen Bedingungen auf die äußere Oberfläche von Polyethylenterephthalat-Flaschen gesprüht. Die Flaschen hatten ein Volumen von 250 ml und waren mit einer Lösung eines antistatischen Mittels in Isopropanol (erhältlich als "Antistatikum" von Merck) behandelt worden, bevor sie besprüht wurden.

45	Sprühvorrichtung:	Bekannte Sprühpistole die zum Sprühen von Polyvinylidenchlorid entwickelt worden war
	Sprühzeit:	1,6 Sekunden
	Luftdruck auf die Sprühpistole:	ungefähr 3,2 bar.

Das Sprühen wurde auf einer rotierbaren Sprühstation vorgenommen. Die Behälter wurden rotiert, während sie besprüht wurden und dann in einem Heißluftofen bei 65°C während 5 Minuten im stationären Zustand getrocknet. Es zeigte sich, daß das formulierte Latex B etwas einsackte. Es mußte innerhalb 30 Sekunden in den Ofen gebracht werden, um weiteres Einsacken zu vermeiden. Die Behälter mit 14,4 g Gewicht waren anschließend mit einem trockenen Film von 250–270 mg beschichtet. Der Überzug war brüchig und hatte ein schlechtes Haftvermögen.

Beispiel 2

Es wurde ein Latex verwendet, das ein Polyvinylidenchlorid-Copolymer enthielt, das aus 1) 84% Vinylidenchlorid, 2) 5% Hydroxyethylacrylat, 3) 9% Methylacrylat, 4) 2% Methacrylsäure und 5) 0,4% Natriumsulfoethylmethacrylat hergestellt war. Alle Prozentangaben basieren auf dem totalen Gewicht der Monomeren 1), 2), 3) und 4). Dieses Latex wird nachfolgend als Latex A bezeichnet.

Latex A mit einem Feststoffgehalt von 47% wurde auf die äußere Oberfläche von Polyethylenterephthalatflaschen mit einem Volumen von 250 ml in einer solchen Menge besprüht, daß die Behälter höchstens 50 mg an trockenem Polyvinylidenchloridfilm aufwiesen. Latex A wurde bei 65°C während 5 Minuten getrocknet und mit einer Formulierung des Latex B (siehe Beispiel 1) unter denselben Bedingungen wie im Beispiel 1 besprüht. Latex B wurde ebenfalls bei 65°C während 5 Minuten getrocknet. Die gesprühte Formulierung des Latex B

sackte ein wenig ein und mußte innerhalb von 30 Sekunden in den Ofen gebracht werden, um weiteres Einsacken zu vermeiden. Dieses Mal hatte die Beschichtung ein besseres Aussehen und zeigt recht gutes Haftvermögen und Stärke.

Beispiel 3

5

Eine weitere Sprühpistole wurde auf die rotierbare Sprühhvorrichtung, die im Beispiel 1) beschrieben ist, aufgebracht.

Die Sprühpistole Nummer 1) wurde mit einem Behälter verbunden der Latex A enthielt und die Sprühpistole Nummer 2) mit einem Behälter, der Latex B enthielt.

10

Der Polyesterbehälter passierte die Sprühpistole Nummer 1), welche so programmiert war, daß sie Latex 1) in einer Menge von höchstens 50 mg Trockengewicht enthielt. Dann wurde der nasse Behälter zur Sprühpistole Nummer 2) gebracht und wiederum besprüht. Die Sprühpistole Nummer 2) wurde so programmiert, daß sie Latex B in einer Menge von maximal 250 mg Trockengewicht sprühte.

Als Latex B auf die nasse Beschichtung von Latex A gesprüht wurde, erfolgte offensichtlich ein Mischen, gefolgt bei einer sofortigen Viscositätserhöhung. Die nasse Beschichtung sackte gar nicht ein und es blieb genügend Zeit, um den nassen Behälter in den Ofen zu bringen, um ihn bei 65° C während 5 Minuten zu trocknen. Der resultierende getrocknete Überzug war sehr zäh und haftete gut am Polyestersubstrat.

15

Die folgende Tabelle faßt die Eigenschaften der Beschichtungen der Beispiele 1 und 3 zusammen:

20

Eigenschaften	Kontr.	Beispiel 1 (Vergleich)	Beispiel 2	Beispiel 3
Überzugsgewicht in mg (Latex A)	0	0	50	50
Überzugsgewicht in mg (Latex B)	0	250—270	250—270	250—270
Kohlendioxidverlust*) in % nach 40 Tagen Lagerzeit	11	5,6	3,2	1,5
Überzugsfestigkeit	—	Sehr brüchig	ziemlich fest	Sehr fest
Haftfestigkeit des Überzugs	—	gänzlich Abschälen	gut	Hervorragend
Aussehen des Überzugs	—	Einige trübe Sprünge	Einige trübe Sprünge	Einheitlicher Überzug

25

30

35

*) Kohlendioxidverlust:

Die Behälter wurden mit Wasser gefüllt, das 4—4,1 Gewichtsprozent Kohlendioxid enthielt. Die Behälter wurden mit einem Metalldeckel verschlossen. Der Verlust an Kohlendioxid wurde mittels einer analytischen Waage gemessen.

40

Beispiel 4

Eine Polyethylenterephthalat (PET)-Flasche mit einem Volumen von 0,5 l und einem Gewicht von 30 g wurde einer Flammbehandlung unterworfen, um eine Oberflächenspannung von $60 \cdot 10^{-4}$ N/cm zu erreichen und dann mit Latex A und Latex B naß auf naß besprüht. Latex A wurde mit einer Druckluftpistole mit maximal 4 bar Druck auf die äußere Oberfläche der PET-Flasche besprüht, so daß die Flasche eine Beschichtung von maximal 25 µm aufwies (bei trockenem Polyvinylidenchlorid). Unmittelbar danach wurde Latex B mit einer anderen Druckluftpistole mit dem gleichen Druck auf die nasse Oberfläche des Latex A gesprüht. Es wurden solche Mengen gesprüht, daß ein Überzug von insgesamt 10 µm, bezogen auf das trockene PVD, erhalten wurde. Der nasse Überzug sackte wiederum gar nicht ein und es blieb genügend Zeit, um die beschichtete 1/2 l Flasche in einen Heißluftofen zu bringen, um den Überzug bei 65° C während 5 Minuten zu trocknen.

45

50

Als das Latex B auf die nasse Oberfläche des Latex A gesprüht wurde, erfolgte offensichtlich ein Mischen, gefolgt von einer sofortigen Viscositätserhöhung.

Die Flasche wurde mit Wasser gefüllt, das 4—4,1 Gewichtsprozent Kohlendioxid enthielt und zeigt einen Kohlendioxidverlust von 15% nach 22 Wochen. Eine unbeschichtete Flasche verlor 15% Kohlendioxid innerhalb von 10 Wochen.

55

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Plastikgegenständen mit einer wäßrigen Dispersion eines Sperrpolymeren aus einem Polyvinylidenchlorid-Copolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man auf den Plastikgegenstand zuerst ein Verdickungsmittel aufsprüht, wobei dieses eine wäßrige colloide Dispersion eines Copolymeren ist, hergestellt aus

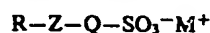
60

e) 50 bis 85 Gew.-% eines hydrophoben ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einer Löslichkeit von weniger als 5 Gew.-% in Wasser,

65

f) 15 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Comonomeren mit einer Löslichkeit in der Wasserphase und in der Ölphase der wäßrigen colloiden Dispersion des Copolymeren von mindestens einem Gew.-% bei der Polymerisationstemperatur; und

g) 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der Sulfonsäuren und deren Salze mit der Formel



worin

R Vinyl oder alpha-substituiertes Vinyl,

Z ein difunktionelles Bindeglied;

Q ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit Valenzbindungen an verschiedenen Kohlenstoffatomen und

M ein Wasserstoff-, Alkali-, Ammonium-, Sulfonium- oder quaternäres Ammoniumion bedeuten, wobei alle Prozentangaben e), f) und g) auf dem Gesamtgewicht der Monomeren e) und f) basieren, und anschließend eine wäßrige colloide Dispersion eines Polyvinylidenchlorid-Copolymeren aufsprüht, wobei dieses Copolymere hergestellt ist aus

a) 85 bis 95 Gew.-% Vinylidenchlorid,

b) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Comonomere mit im wesentlichen gleichen Sperr Eigenschaften wie Vinylidenchlorid,

wobei die Gesamtmenge von a) und b) mindestens 90% des Sperrpolymeren ausmacht;

c) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Comonomere; und

d) 0 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer hydrophiler Comonomere mit einer HOOC-Gruppe oder einer Sulfonsäuregruppe oder eines deren Salze;

wobei alle Prozentangaben a), b), c) und d) auf dem Gesamtgewicht der Monomeren a), b) und c) basieren; und den auf dem Plastikgegenstand ~~entstandenen~~ Überzug trocknet, wobei der getrocknete Rückstand der zuerst aufgetragenen Dispersion 5 bis 25%, basierend auf dem Gesamtgewicht des getrockneten Rückstandes der beiden Polymerdispersionen ausmacht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Polymerdispersionen in ihrer nassen Form in Kontakt kommen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Plastikgegenstand während des Aufbringens der Polymerdispersionen rotiert und stationär trocknet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der getrocknete Rückstand der zunächst aufgesprühten Dispersion des Verdickungsmittels bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%, basierend auf dem Totalgewicht des getrockneten Rückstandes der beiden Dispersionen, beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß jede Polymerdispersion einen Polymerfeststoffgehalt von 15 bis 65 Gew.-% enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Sperrpolymere 90 bis 95% Polyvinylidenchlorid enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß b) Vinylchlorid und/oder Methacrylnitril ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß c) mindestens ein Monomeres aus der Gruppe Methylmethacrylat, Methylacrylat, Acrylnitril, Acrylamid, Acrolein, Methylvinylketon und Vinylacetat ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß d) Acrylsäure oder Methacrylsäure und/oder ein Sulfoethylmethacrylat-Salz ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion des Sperrpolymeren ein Copolymer, hergestellt aus etwa 92 Gew.-% Vinylidenchlorid, etwa 2 Gew.-% Methylacrylat und etwa 6 Gew.-% Methylmethacrylat, enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß e) Vinylidenchlorid ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß f) mindestens ein Ester von Methacrylsäure und/oder Acrylsäure ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß f) Methylmethacrylat und/oder Methylacrylat ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß e) Vinylidenchlorid, f) Methacrylsäure, Methylmethacrylat oder Acrylnitril und g) Natriumsulfoethylmethacrylat sind.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zuerst aufgesprühte Polymerdispersion ein Copolymer, hergestellt aus e) etwa 84% Vinylidenchlorid, f) etwa 5% Hydroxyethylacrylat, etwa 9% Methylacrylat und etwa 2% Methacrylsäure und g) etwa 0,4% Natriumsulfoethylmethacrylat, wobei jede Prozentangabe auf dem Gesamtgewicht der Monomeren e) und f) basiert, enthält.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zuerst aufgesprühte Polymerdispersion ein Copolymer, hergestellt aus e) etwa 79% Vinylidenchlorid, f) etwa 17% Methylacrylat und etwa 4% Acrylsäure und g) etwa 0,5% Natriumsulfoethylmethacrylat, enthält, wobei jede Prozentangabe auf dem Gesamtgewicht der Monomeren e) und f) basiert.

17. Beschichteter Plastikgegenstand, der auf mindestens einer Oberfläche eine Polymerbeschichtung aufweist, die nach einem der Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 16 hergestellt worden ist.

18. Beschichteter Plastikgegenstand nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion des Sperrpolymeren ein Copolymer, hergestellt aus etwa 92 Gew.-% Vinylidenchlorid, etwa 2 Gew.-% Methylacrylat und 6 Gew.-% Methylmethacrylat, enthält.

19. Beschichteter Plastikgegenstand nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die zuerst aufgesprühte Polymerdispersion ein Copolymer, hergestellt aus e) etwa 84% Vinylidenchlorid, f) etwa 5% Hydroxyet-

PS 35 18 875

hylacrylat, etwa 9% Methylacrylat und etwa 2% Methacrylsäure und g) etwa 0,4% Natriumsulfoethylmethacrylat, wobei jede Prozentangabe auf dem Gesamtgewicht der Monomeren e) und f) basiert, enthält.
20. Beschichteter Plastikgegenstand nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die zuerst aufgesprüh- te Polymerdispersion ein Copolymer, hergestellt aus e) etwa 79% Vinylidenchlorid, f) etwa 17% Methyl- acrylat und etwa 4 % Acrylsäure und g) etwa 0,5% Natriumsulfoethylmethacrylat, enthält, wobei jede Prozentangabe auf dem Gesamtgewicht der Monomeren e) und f) basiert.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)